

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 76 33220

⑤④ Nouvelles compositions utilisables comme ciment pour la pose de carrelages.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 04 B 31/00, 17/06; E 04 F 15/12.

⑫② Date de dépôt 4 novembre 1976, à 13 h 50 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique
le 18 novembre 1975, n. 633.061 au nom de Armand Joseph Desmarais.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 17-6-1977.

⑦① Déposant : HERCULES INCORPORATED, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

⑦② Invention de :

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ - Mandataire : Cabinet J. R. Bossard.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions utilisables comme mortiers pour les installations de murs en céramique et les carrelages de sols. Elle vise plus particulièrement un tel ciment contenant un nouvel agent de rétention d'eau.

5 Les caractéristiques physiques d'un ciment ou d'un mortier hydraulique classique sont déterminées par les vitesses de prise et par suite dépendent de la vitesse à laquelle l'eau s'en évacue au cours de la prise. Toute influence affectant ces paramètres en accroissant la vitesse d'élimination de l'eau ou en diminuant
10 la concentration de l'eau dans un mortier à l'établissement de la réaction de prise peuvent provoquer une altération des propriétés physiques du mortier. La plupart des carreaux en céramique, sur leur face non vernie, sont très poreux et quand ils sont posés au moyen d'un tel mortier, ils en absorbent l'eau ce qui conduit
15 à des difficultés. De même, la plupart des substrats sur lesquels on fixe ces carrelages tels que des parois, des conduits de fumée ou des pièces de maçonnerie sont également poreux et conduisent aux mêmes problèmes.

Pour surmonter ou tout au moins minimiser cette tendance
20 à la perte d'eau, on a déjà proposé d'ajouter au mortier une petite quantité d'un polymère soluble dans l'eau telle qu'une méthyl-cellulose (USP 2 934 932) ou une hydroxy-éthyl cellulose (USP 3 243 207) comme adjuvant de rétention d'eau. Ces polymères évitent la fuite de l'eau du ciment en accroissant la viscosité de la
25 phase aqueuse et en maintenant ainsi la concentration eau dans un mortier au cours de la prise.

On a découvert suivant la présente invention que l'on peut préparer des mortiers pour carrelages perfectionnés si, à la place de l'hydroxyéthyl-cellulose, on emploie comme épaississant ou adjuvant de rétention d'eau une hydroxyéthyl cellulose
30 modifiée contenant une quantité bien déterminée d'un groupe substituant additionnel. Plus spécialement, l'hydroxyéthyl-cellulose modifiée selon l'invention porte un substituant phénylhydroxy-éthyle, benzyle ou éthyle en plus du groupe hydroxyéthyle.
35 Plus spécialement, l'hydroxyéthyl-cellulose est du type comportant une substitution hydroxyéthyle comprise entre 1,5 et 2,8 M.S. et un second substituant choisi dans la classe constituée par
a) le groupe phénylhydroxyéthyle à raison d'environ 0,04 à 0,3 D.S.
b) un groupe benzyle à raison d'environ 0,04 à 0,3 D.S. et
c) un groupe éthyle à raison d'environ 0,6 à 1,0 D.S.

De préférence, l'hydroxyéthyle M.S. sera comprise entre 1,6 et 2,0 et les substitutions phénylhydroxyéthyle ou benzyle seront comprises entre 0,06 et 0,1.

Par l'indication M.S. on se réfère aux moles de groupes substituants hydroxyéthyle combinés par unité moyenne anhydroglucose cellulosique. De même, par D.S. , on désigne le nombre de groupes hydroxyles par unité moyenne anhydroglucose cellulosique ayant été substituée par des groupes benzyle, éthyle ou phényl-hydroxyéthyle.

10 Par comparaison avec les mortiers préparés au moyen des hydroxyéthyl-celluloses classiques comme agents de rétention d'eau, les mortiers selon l'invention ont une texture, une durée de prise et un temps d'aptitude à l'ajustement améliorés, ces trois paramètres étant importants, et utilisés largement dans cette technique pour
15 caractériser ces mortiers. Ils présentent également des propriétés améliorées dans l'adhésivité et la cohésion.

La durée de prise est définie par les normes ASTM C256-65. Le temps d'aptitude d'ajustement est la durée pendant laquelle on peut modifier la position du carrelage sur la paroi sans que le
20 carreau se détache du mortier.

Les hydroxyéthyl-celluloses modifiées que l'on peut utiliser comme épaississants dans les mortiers selon l'invention sont obtenues en faisant réagir le composé formateur d'éther approprié avec l'hydroxyéthyl-cellulose en milieu fortement alcalin. Dans
25 le cas des dérivés phénylhydroxyéthyle, le composé modificateur est l'oxyde de styrène; dans le cas des dérivés benzyliques le modificateur est le chlorure de benzyle et dans le cas des dérivés éthyle , le modificateur est le chlorure d'éthyle.

Les techniques de mise en oeuvre de l'éthérification sont classiques et on peut utiliser tout processus connu.

30 L'hydroxyéthyl-cellulose qui forme la base pour les éthers modifiés selon l'invention peut être de n'importe quelle qualité normalement hydrosoluble et ayant un M.S. compris entre 1,5 et 2,8. Les matières préférées sont celles de viscosité moyenne, c'est à dire comprises entre 4 500 et 6 500 cps. en solution à 2% dans
35 l'eau. Les matières à viscosité plus élevée ou plus basse peuvent également être utilisées .

Les degrés de substitution du second éther substituant ont été trouvés tout à fait critiques dans l'application des

produits dans les ciments pour carrelages selon l'invention.

En particulier, la limite supérieure est critique. Si la teneur en benzyle ou phényl-hydroxyéthyle D.S. est supérieure à environ 0,15, le mortier devient visqueux et très difficile à
5 mélanger. Le mortier présente également un affaissement accru des carreaux qui sont appliqués sur lui quand il est utilisé sur une surface verticale. Plus de 0,04 de benzyle ou de phényl-hydroxyéthyle D.S. sont nécessaires pour abaisser le temps de prise du mortier jusqu'au point désiré.

10 On peut préparer un mortier pour carrelages à base de ciment Portland ne contenant que du ciment Portland et l'adjuvant de rétention d'eau selon l'invention. Cependant, il est normal que la formulation la plus simple comprenne une quantité assez importante de sable et d'un diluant pour un ciment Portland relativement
15 coûteux.

La quantité de ciment hydraulique peut être aussi élevée que 99,4% dans le cas d'un mortier ne contenant qu'un ciment hydraulique et l'hydroxyéthyl cellulose modifiée jusqu'à aussi peu que 24% dans le cas des mortiers contenant du sable et d'autres constituants. Si on utilise du sable, il doit être présent à raison de
20 1 à 3 volumes de sable par volume de ciment hydraulique. Pour la pose de tuiles ou de carrelages poreux, un mélange contenant des volumes égaux de ciment hydraulique et de sable allant jusqu'à un volume de sable hydraulique jusqu'à 1-1/2 volumes de sable produit un mortier tout
25 à fait satisfaisant.

La composition de mortier sèche préférée contient des fibres minérales ou organiques finement divisées, par exemple de l'amiante, de la laine minérale, des fibres de verre, de la carboxyméthylcellulose faiblement substituée ou réticulée fibreuse
30 et analogues, à raison de 1 à 2%. L'incorporation des fibres améliore les propriétés thixotropiques du mortier, c'est à dire que l'emploi des fibres évite l'affaissement du mortier. L'usage d'un mortier contenant des fibres pour la fixation de carreaux de céramique sur une surface verticale diminue la tendance des carreaux à tomber
35 au cours de la prise du mortier. De l'alcool polyvinylique en petite quantité, d'environ 0,1 à 2% par rapport au poids du ciment hydraulique, est fréquemment ajouté dans le but d'augmenter l'adhésivité et la résistance de la liaison, pour réduire et atteindre une meilleure aptitude au travail.

Ainsi, le mélange sec de ciment hydraulique selon l'invention consiste essentiellement en 24 à 99,4% de ciment hydraulique, de 0,4 à 4% de l'hydroxyéthyl-cellulose modifiée, de 0 à 75% de sable et de 0 à 2% de fibres.

- 5 Ce mélange sec, quand on l'ajoute à de l'eau, forme un mortier en prise mince c'est à dire un mortier que l'on peut utiliser en couches minces, de l'ordre de 3 à 6 mm. La quantité d'eau utilisée est telle que le mélange résultant n'est pas fluide au point de glisser le long d'un mur ou de s'égoutter du plafond sur
10 lequel on l'applique. En général environ 25% à 40% en poids par rapport au poids du mélange sec donnent de bons résultats.

Dans les exemples qui suivent, on va illustrer l'invention grâce à une série de compositions de ciment contenant de la benzyle et de la phénylhydroxyéthyl-hydroxyéthylcellulose. Dans les exemples
15 1 à 25, on a employé trois formulations désignées par A, B et C. Ces formulations sont les suivantes :

	A	B	C
Ciment Portland Blanc	48,4 parties (Poids)	98,4 parties (poids)	29,7 parties (poids)
Sable Fin	50,0	-	68,7
Fibres d'amiante	0,85	0,85	0,85
Epaississant	0,6	0,6	0,6
20 Alcool polyvinylique	0,13	0,13	0,13
Eau	# 26	# 36	# 26

- On mélange les ingrédients à sec jusqu'à un état pratiquement homogène, on les ajoute à l'eau et on agite manuellement pour obtenir un mélange fluide avec un mouillage complet et visiblement uniforme
25 des composants pulvérulents. On laisse la masse humide s'imbiber pendant 30 mn (sauf pour la portion qui doit être utilisée dans le test de durée de prise que l'on ne laisse imbiber que pendant 10 mn), puis on la remélange intimement avant que l'on procède à toutes les évaluations qui suivent.

On truelle une portion du mortier sur la surface verticale d'un conduit de cheminée sec entre des bandes de guidage épaisses de

6 mm. On applique des carreaux en céramique du type B en les frappant légèrement sur la surface du mortier immédiatement après application au conduit de cheminée, les nervures arrière des carreaux étant alignées verticalement. La position du rebord supérieur du
5 carreau est repérée. L'affaissement est le déplacement vers le bas du carreau, mesuré deux heures après application sur la surface du mortier.

Après une autre heure d'imbibition, on truelle le mortier à température ambiante et à environ 50% RH sur une section d'une
10 paroi en gypse et on fait passer 10 carreaux de céramique de type A sur le mortier en laissant entre les carreaux et la paroi un espacement de 2,5 mm. A intervalles de 5 mm à température ambiante, on fait tourner un carreau de 90° puis on le remet à sa position initiale. La durée d'ajustement est la plus longue à laquelle
15 un carreau demeure fixé au mortier quand il a été soumis à cet essai. Les caractéristiques du ciment sont reproduites dans les tableaux ci-après.

TABLEAU 1

(3) Propriétés des ciments pour carrelages modifiés au moyen de phénylhydroxyéthyl-hydroxyéthyl cellulose

Exemple n°	HE M.S.	D.S. Ø(2)	Ajustement (m.n.)	Affaiss- ment (mm)	Durée de prise (heures)	Consistance (1)	Adhést- vité	Cohésion	Remarque
Hydroxyéthyl cellulose									
Témoin	2,48	-	25	< 1,6	11	F	P	F	graineux
1	2,25	0,27	65	-	10,5	P	G	G	visqueux
2	1,73	0,13	65	1,6	10	G	E	G	
3	1,48	0,09	65	< 1,6	9,5	E	E	E	
4	2,16	0,19	45	6	9,5	G	G	G	visqueux
5	2,28	0,19	55	> 6	11	G	G	G	visqueux
6	2,34	0,14	65	< 1,6	9,5	G	G	G	
7	2,39	0,07	65	3	10	G	G	G	
8	1,45	0,15	65	< 1,6	9,5	G	G	G	légèrement visqueux
9									
10	1,55	0,19	65	< 1,6	9	P	P	G	visqueux
11	1,77	0	35	1,6	14	F	P	F	graineux
12	1,85	0,28	65	-	9	F	F	E	visqueux
13	2,28	0,07	65	3	9	G	G	G	
14	2,00	0	45	1,6	13	F	P	F	graineux
15	2,20	0,07	65	-	9,5	G	G	G	
16	1,61	0,06	65	< 1,6	10	G	G	G	
17	2,5	0,07	65	< 1,6	9,5	G	G	G	

(1) E = Excellent G : Bon F = moyen P = médiocre VP : très médiocre
 (2) Ø = Phénylhydroxyéthyl
 (3) Tous les essais avec la formule A

TABLEAU 2

Propriétés descléments pour carrelages modifiés au moyen de benzyl hydroxyéthyl cellulose

EXEMPLE (1)	HE M.S.	Benzyle D.S.	Ajustement (mln.)	Affaissse- ment (mm)	Durée de prise (heure) (final)	Consistance	Adhésivité	Cohésion	Remarques
18	2,3	0,08	65	6	9,5	F	G	G	affaissse- ments
19	2,03	0,14	65	3	9	F	G	F	visqueux
20	2,12	0,11	65	3	9	F	G	F	affaissse- ments
21	1,86	0,12	65	1,6	9,5	G	G	F	intermédiaire
22	2,70	0,21	65	3	9	P	G	G	visqueux
23	2,38	0,07	65	<1,6	10	F	G	G	intermédiaire
24	1,70	0,07	65	<1,6	10	E	G	E	X(1)
25	1,87	0,09	65	<1,6	9,5	E	G	G	intermédiaire
26	2,87	0,12	65	3	9	P	G	G	Formule B
27	1,55	0,06	65	<1,6	9	E	E	F	Formule C
28	1,55	0,06	60	<1,6	8,5	E	E	G	

(1) 18 à 26 sont des formules A

TABLEAU 3

Propriétés des ciments pour carrelages (1) modifiés au moyen d'éthyl hydroxyéthyl cellulose

EXEMPLE N°	Substitution	Ajustement	Affaisssement	Durée de prise	Consistance	Adhésivité	Cohésion
HE	M.S.	D.S.					
29	1,73	0,9	65	<1,6	11	E	E
30	2,08	0,95	65	<1,6	12	E	E

X : utilisant tous deux la formulation A

(1) proche METHOCEL

(2) consistance médiocre

REVENDICATIONS

1. Composition de ciment pour la pose de carrelages poreux sur un substrat, du type dans laquelle la composition consiste essentiellement en un agent d'épaississement et de rétention d'eau, caractérisée en ce que ledit agent épaississant et de rétention d'eau
5 est une hydroxyéthyl cellulose modifiée ayant un hydroxyéthyl M.S. compris entre environ 1,5 et 2,8 et un second éther substituant choisi dans la classe constituée par a) le phénylhydroxyéthyle à raison de 0,04-0,15 D.S. b) le benzyle à raison de 0,04-0,15 D.S. et c) l'éthyle à raison de 0,6-1,0 D.S.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent d'épaississement et de rétention d'eau est présent à raison de 0,4 à 4,0% du poids total des ingrédients secs.